

**PRODUCTION OF POLYESTER AND MOLDED POLYESTER OBJECT**

Patent Number: JP6279579

Publication date: 1994-10-04

Inventor(s): YOKOMAKURA SUKEHIRO; others: 03

Applicant(s): KANEBO LTD

Requested Patent:  JP6279579

Application Number: JP19930202620 19930723

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G63/86

EC Classification:

Equivalents:

---

**Abstract**

---

PURPOSE:To produce a transparent polyester at low cost.

CONSTITUTION:An acid component comprising terephthalic acid or an ester-forming derivative thereof is reacted with a glycol component comprising ethylene glycol or an ester-forming derivative thereof in the presence of an antimony compound (Sb) as a polymerization catalyst and a phosphorus compound (P) as an additive to produce a polyester. The amount of the compound (Sb) is 2.5mol or smaller per 10<6>g of the polyester, and the ratio of the antimony amount in the compound (Sb) to the phosphorus amount in the compound (P) is 0.2-1.5 by mol.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279579

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 8 G 63/86

識別記号 NMU  
府内整理番号 7107-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-202620

(22)出願日 平成5年(1993)7月23日

(31)優先権主張番号 特願平5-32804

(32)優先日 平5(1993)1月27日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 横枕 祐浩

山口県防府市鐘紡町4番1号

(72)発明者 片岡 誠

山口県防府市鐘紡町6-7-201

(72)発明者 中能 道照

山口県防府市松原町1番18号

(72)発明者 服部 正裕

山口県防府市鐘紡町6-7-307

(54)【発明の名称】 ポリエステルの製造方法及びポリエステル成形品

(57)【要約】

【構成】 テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体を酸成分、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体をグリコール成分、アンチモン化合物を(Sb)重合触媒、リン化合物(P)を添加剤として使用するポリエステルの製造方法において、アンチモン化合物のポリエステル10<sup>6</sup>g当たりのモル数が2.5以下であり、更にアンチモン化合物とリン化合物の金属モル比がSb/P=0.2~1.5を満足する範囲にあることを特徴とするポリエステルの製造方法、及び該ポリエステルよりなる成形品。

【効果】 透明なポリエステルを安価に製造することができる

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体を酸成分、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体をグリコール成分、アンチモン化合物を(Sb)重合触媒、リン化合物(P)を添加剤として使用するポリエステルの製造方法において、アンチモン化合物のポリエステル10<sup>6</sup>g当りのモル数が2.5以下であり、更にアンチモン化合物とリン化合物の金属モル比がSb/P=0.2~1.5を満足する範囲にあることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項2】 請求項1記載のポリエステルよりなる成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は飲料ボトル或いはフィルムやシート等に用いるポリエステル及びその成形品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルは、繊維、フィルム、その他種々の用途に幅広く用いられている。これらのポリエステルの製造方法における重合触媒としては一般にゲルマニウム(Ge)化合物、チタン(Ti)化合物及びアンチモン(Sb)化合物が使われている。この中で飲料用ボトル等透明性を重要視される分野においては、結晶性が低く、外観良好な透明ボトルを得やすいことから主にGe触媒が使われている。

【0003】 Sb化合物を触媒として使用したポリエステルはその結晶性が大きいため、主に繊維用に用いられており、ボトル用等には使用されていないのが現状である。しかしGe化合物はSb化合物に比べると価格が約100倍高く、コストダウンの面からもSb化合物を用いたポリエステル成形品が要求されている。

【0004】 しかしSb化合物を用いると、Ge化合物を用いた場合に比べてポリエステルの結晶化が極めて速く、例えばボトル成形時、パリソングラスにおいて著しく白化がおこり、透明ボトルを得にくいという欠点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の目的とするところは、Ge化合物より安価なSb化合物を用いる方法であって、しかも従来のものと比べて物性的に何ら劣る事のないポリエステルを製造する方法を提供するにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上述の目的はテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体を酸成分、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体をグリコール成分、アンチモン化合物を(Sb)重合触媒、リン化合物(P)を添加剤として使用するポリエステルの製造

10

2

方法において、アンチモン化合物のポリエステル10<sup>6</sup>g当りのモル数が2.5以下であり、更にアンチモン化合物とリン化合物の金属モル比がSb/P=0.2~1.5を満足する範囲にあることを特徴とするポリエステルの製造方法、及び該ポリエステルよりなる成形品によって達成される。

【0007】 本発明において製造されるポリエステルは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体を主たるジカルボン酸成分としエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体を主たるジオール成分とするが、各々40モル%以下の割合で他のジカルボン酸又はジオール成分を共重合したものであってもよい。

【0008】 この共重合してよいジカルボン酸成分としては例えばイソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸類等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族又は脂環族ジカルボン酸、及びこれらジカルボン酸のエステル形成性誘導体等が挙げられる。

20

【0009】 また共重合してもよいジオール成分としてはトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族又は脂環族ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノール類、及びこれらと脂肪族グリコールとから得られるエーテル含有ジオール類等の芳香族ジオール類、及びこれらジオールのエステル形成性誘導体等が挙げられる。

30

【0010】 本発明においては、Sb化合物を触媒として用いる以外は通常のポリエステルの重合法によって製造される。

30

【0011】 本発明で用いられるSb化合物としては、例えば酢酸アンチモン、三酸化アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン等が挙げられる。

40

【0012】 また本発明で用いられるリン化合物(P)としては、リン酸、亜リン酸、もしくはこれらのメチルエステル、エチルエステル、フェニルエステル、更にはハーフエステルより成る群から選ばれた一種以上が好ましく、特にリン酸のメチルエステル、エチルエステル、フェニルエステルが好ましい。

40

【0013】 本発明において、Sb化合物の添加量は、ポリエステル10<sup>6</sup>g当り2.5モル以下である必要がある。2.5モルを越えると、再結晶化温度が高くなり、また得られるポリマーの色調が不良となるため、好ましくない。

50

【0014】 本発明において、Sb化合物とP化合物の金属モル比はSb/P=0.2~1.5である必要がある。0.2未満だとポリエステル重合時の重合速度が遅くなり、生産性が低くなる。また、1.5を超えると再結晶化温度が高くなり、結晶化速度の抑制効果が減少する。

50

【0015】 以上のようにSb化合物とP化合物の金属

比が  $S_b/P = 0.1 \sim 0.8$  となるように添加したポリエステルを用いれば、ボトル成形時においてパリソニア段階での白化が抑えられ  $G_e$  触媒を用いたときと変わらず透明感に優れたボトルを得ることができる。

【0016】また  $S_b$  触媒を使用することによって、 $G_e$  触媒を用いた場合よりも高温短時間でポリエステル樹脂の乾燥を行うことができる。これは  $180 \sim 200^\circ\text{C}$  の高温下での通風乾燥においては、 $S_b$  触媒は  $G_e$  触媒に比べ熱分解促進に関与しない傾向がある為で、乾燥時間が短時間で済み生産性の面からも本発明の工業的意義は大きい。

#### 【0017】

【実施例】以下実施例によって本発明を具体的に説明するが、それに先立って、本実施例で用いた各種試験方法について記載する。

#### 【0018】結晶化温度

加熱結晶化温度 ( $T_{c1}$ ) 及び冷結晶化温度 ( $T_{c2}$ ) を DSC にて測定した。

#### 【0019】結晶化度

成形したボトルの口部を、 $150^\circ\text{C}$  のオイルバス中に浸し、四塩化炭素及びヘブタン混合液の密度勾配管にて結晶化度を測定した。

#### 【0020】結晶化速度

$150^\circ\text{C}$  のオイルバス中に、所定時間 (30秒、1分、2分) 浸した時の結晶化度をそれぞれ測定し、結晶化速度の判断標準とした。

#### 【0021】ヘーズ

段つき成形品の厚み5mmの部分を、日本電色NDHΣ30によって測定した。

#### 【0022】色調

ASTM標準試験法E308-85に従って行った。L値は明度を表し、大きいほど良い。b値は黄-青系の色相 (+は黄味、-は青味) を表し、極端な場合は除き、小さいほど良い。

#### 【0023】実施例1

テレフタル酸1.5molとエチレングリコール2.0molを常法により加圧エステル交換反応させた後トリメチルリン酸を  $P = 90 \text{ ppm}$  となるように加え更に重縮合触媒として  $S_b$ 、 $O_2$  を  $S_b = 240 \text{ ppm}$  となるように加えて常法により重合して  $IV = 0.609$  のポリエステル組成物を得た (この時上記組成物の  $S_b/P$

= 0.7)。

【0024】上記組成物を用いてボトルを成形し、DSCにて測定したところ  $T_{c1} = 130.1^\circ\text{C}$ 、 $T_{c2} = 167.3^\circ\text{C}$  であった。またボトルのヘーズを測定したところ 12.2 であった。またボトルの結晶化度を測定した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0025】実施例2、3

添加するトリメチルリン酸の量を表1に示した通りにする以外は、実施例1と同様に行った。各測定結果を表1に示した。

#### 【0026】比較例1、2

比較例1ではトリメチルリン酸を  $P = 30 \text{ ppm}$  となるように加え、比較例2では重縮合触媒として  $G_e O_2$  を  $G_e = 100 \text{ ppm}$ 、トリメチルリン酸を  $P = 50 \text{ ppm}$  となるように加える以外は実施例1と同様に行った。各測定結果を表1に示す。

#### 【0027】実施例4

トリメチルリン酸を  $P = 50 \text{ ppm}$  とし、重縮合触媒として酢酸アンチモンを  $S_b = 150 \text{ ppm}$  となるように加える以外は、実施例1と同様にして、 $IV = 0.609$  のポリエステル組成物を得た (この時上記組成物の  $S_b/P = 0.8$ )。

【0028】上記組成物を用いてボトルを成形し、DSCにて測定したところ  $T_{c1} = 143.1^\circ\text{C}$ 、 $T_{c2} = 172.4^\circ\text{C}$  であった。またボトルのヘーズを測定したところ 8.2 であった。またボトル口部の結晶化度を測定した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0029】実施例5、6

添加するトリメチルリン酸の量を表1に示した通りにする以外は、実施例4と同様に行った。各測定結果を表1に示した。

#### 【0030】比較例3

トリメチルリン酸を  $P = 15 \text{ ppm}$  となるように加える以外は、実施例4と同様に行った。各測定結果を表1に示す。

#### 【0031】比較例4

酢酸アンチモンを  $S_b = 350 \text{ ppm}$ 、トリメチルリン酸を  $P = 100 \text{ ppm}$  となるように加える以外は、実施例4と同様に行った。各測定結果を表1に示す。

#### 【0032】

【表1】

|                              | 実施例   |       |       | 比較例   |       |       | 実施例   |       |       | 比較例   |      |     |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-----|
|                              | 1     | 2     | 3     | 1     | 2     | 4     | 5     | 6     | 3     | 4     |      |     |
| Sb (ppm)                     | 240   | 240   | 240   | 240   | —     | —     | 150   | 150   | 150   | 150   | 150  | 350 |
| Ge (ppm)                     | —     | —     | —     | —     | 100   | —     | —     | —     | —     | —     | —    | —   |
| P (ppm)                      | 90    | 120   | 200   | 30    | 50    | 50    | 100   | 30    | 15    | 100   |      |     |
| Sb [mol/10 <sup>4</sup> gPE] | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | —     | 1.23  | 1.23  | 1.23  | 1.23  | 1.23  | 2.9  |     |
| Sb/P                         | 0.7   | 0.5   | 0.3   | 2.2   | —     | 0.8   | 0.4   | 1.3   | 2.5   | 0.9   |      |     |
| D [Tc <sub>1</sub> (°C)]     | 130.1 | 131.4 | 131.8 | 125.6 | 133.5 | 143.1 | 144.3 | 141.2 | 137.7 | 140.5 |      |     |
| E [Tc <sub>2</sub> (°C)]     | 167.3 | 164.1 | 162.5 | 201.1 | 188.6 | 172.4 | 171.5 | 174.4 | 183.1 | 177.3 |      |     |
| ベース [%]                      | 12.2  | 10.9  | 11.3  | 15.8  | 8.9   | 8.2   | 8.0   | 8.5   | 12.4  | 9.2   |      |     |
| 結晶度                          | 30 s  | 9.1   | 4.3   | 2.6   | 29.8  | 3.5   | 7.8   | 6.5   | 7.7   | 26.5  | 10.3 |     |
| 1 min                        | 28.9  | 26.2  | 25.4  | 31.0  | 23.4  | 25.7  | 26.1  | 25.9  | 30.7  | 26.5  |      |     |
| 2 min                        | 31.4  | 32.4  | 30.4  | 31.2  | 31.0  | 30.9  | 31.4  | 31.2  | 31.4  | 31.5  |      |     |
| 色調                           | L 値   |       |       |       |       |       | 90.6  | 91.3  | 89.7  | 91.5  | 80.2 |     |
|                              | B 値   |       |       |       |       |       | 0.2   | 0.1   | 0.2   | -0.1  | 2.8  |     |

PB: ポリエスチル

【0033】表1から分かる通り、Sb/P > 1.5の場合（比較例1, 3）再結晶化温度が高く、結晶化速度が速くなつた。また、Sb > 2.5の場合（比較例4）得られたポリマーの色調が悪かった。

【0034】

【発明の効果】本発明の方法によって製造されるポリエスチルは従来のGe化合物を重縮合触媒として使用したポリエスチルと変わらぬ透明性を有するポリエスチル成形物を得ることができ、かつより安価に得ることができます。